

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/85739 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/00 (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05407
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Mai 2001 (11.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 23 471.2 12. Mai 2000 (12.05.2000) DE
101 01 939.4 17. Januar 2001 (17.01.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHLERS, Wolfgang [DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstr. 70, 67098 Bad Dürkheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim (DE). HOFMANN, Peter [DE/DE]; Mittlerer Rainweg 15, 69118 Heidelberg (DE). TENSFELDT, Markus [DE/DE]; Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (DE). GOETHLICH, Alexander [DE/DE]; Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROFORMYLATION METHOD, BRIDGED COMPOUNDS OF PHOSPHORUS, ARSENIC AND ANTIMONY AND CATALYST COMPRISING A COMPLEX OF SAID BRIDGED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG, VERBRÜCKTE VERBINDUNGEN DES PHOSPHORS, ARSENS UND DES ANTIMONS UND KATALYSATOR, UMFASSEND EINEN KOMPLEX DIESER VERBRÜCKTEN VERBINDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydroformylation of ethylenically unsaturated compounds. According to said method, at least one complex of a metal of subgroup VIII with at least one ligand containing two triaryl groups, each triaryl group having a radical containing phosphorus, arsenic or antimony and one aryl radical of the two triaryl groups being bonded to a non-aromatic 3- to 8-membered carbocyclic or heterocyclic bridging group with a single bond, respectively; is used as the hydroformylation catalyst

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden einsetzt, der zwei Triarylgruppen umfasst, wobei jede der Triarylgruppen einen Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom-haltigen Rest aufweist und wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylgruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 3- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist.

WO 01/85739 A1

Verfahren zur Hydroformylierung, verbrückte Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons und Katalysator, umfassend einen Komplex dieser verbrückten Verbindungen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden einsetzt, der zwei Triarylgruppen umfasst, wobei jede der Triarylgruppen einen Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom-haltigen Rest aufweist und wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylgruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 3- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Die Erfindung betrifft weiterhin neue verbrückte Verbindungen dieses Typs und Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Verbindung als Liganden umfassen.

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen. Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein

Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die auch ausgehend von internen linearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.

Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosponite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern. Demgegenüber erlauben Chelatphosphite bereits bei im Allgemeinen sehr geringen Ligandenüberschüssen hohe Ausbeuten an linearen Aldehyden. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch ihre geringe Stabilität, die sich verbunden mit ihren relativ hohen Beschaffungskosten negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Hydroformylierungsprozesses auswirkt.

In Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), Seiten 17-85, werden rhodiumhaltige, phosphinmodifizierte Katalysatoren zur Hydroformylierung von niedrig siedenden Olefinen beschrieben.

Die DE-A-196 523 50 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 4,5-Diphosphinoacridin-Liganden. Diese eignen sich zur Katalyse der Kohlenmonoxid-Konvertierung über das Wassergasgleichgewicht. Nachteilig an diesen Liganden ist ihr aufwendiger mehrstufiger Syntheseweg sowie der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihr mehrstufig-

ger Syntheseweg sowie wiederum der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

Van Leeuwen et al. beschreiben in Organometallics 1995, 14, Seite 5 3081 ff. die Synthese von Chelatphosphinen mit Xanthen-Grundkörpern sowie deren Einsatz als Cokatalysatoren in der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung von α -Olefinen. Nachteilig an diesen Liganden ist die aufwendige Synthese des Xanthen-Grundkörpers sowie die Notwendigkeit zum Einsatz empfindlicher metallorganischer Verbindungen bei der Synthese. Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz von Katalysatoren auf Basis dieser Liganden sind daher wirtschaftlich benachteiligt.

Die WO-A-87/07600 beschreibt den Einsatz von Chelatliganden in 15 Katalysatoren für die Niederdruck-Hydroformylierung. Als Chelatliganden werden dabei z. B. Verbindungen eingesetzt, bei denen zwei Diarylphosphingruppen jeweils über eine C_1 -Alkylengruppe an eine 1,1'-Bisarylgruppe als verbrückende Gruppe gebunden sind. Nachteilig an diesem Verfahren ist die hohe Basizität der eingesetzten Liganden, deren katalytische Aktivität verbesserungswürdig ist. 20

Die WO-A-95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratome direkt an eine verbrückende Gruppe gebunden sind, welche zwei Arylgruppen umfasst, die Teil eines orthoanellierten Ringsystems sind. 25

Van der Veen et al. beschreiben in Angewandte Chemie 1999, 111, S. 349 ff. Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden, wobei als Liganden Bisphosphine auf Xanthen-Basis eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist die aufwendige Synthese des Xanthen-Grundkörpers sowie die Notwendigkeit zum Einsatz metallorganischer Verbindungen bei der Synthese. 30

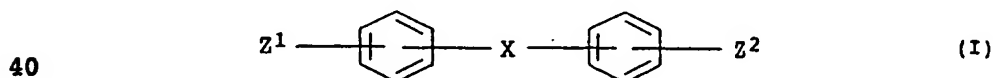
35 Fukuda et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Vol. 31, Nr. 49, S. 7185 bis 7188 (1990) die Synthese von trans-Cyclopentylene-verbrückten Bis(triphenylphosphinen) und deren Einsatz als Liganden in Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung. Ein Einsatz in der Hydroformylierung wird nicht beschrieben. 40

Die JP-A-3261791 beschreibt ebenfalls die Synthese von Cyclopentylene-verbrückten Bis(triphenylphosphinen) und deren Einsatz als Liganden in Übergangsmetallkatalysatoren zur Hydrierung von Ketonen und α -Acylaminoacrylsäuren. 45

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen erzielt werden. Bevorzugt soll das Verfahren auch zur Hydroformylierung interner linearer Olefine bei möglichst hoher Regioselektivität zugunsten terminaler Produktaldehyde geeignet sein. Insbesondere sollen dabei auch die Katalysatorstandzeiten möglichst hoch sein. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen und neue Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer solchen Verbindung als Liganden umfassen, zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise sollen diese Katalysatoren bei ihrem Einsatz in der Hydroformylierung eine hohe α -Selektivität und/oder Regioselektivität und/oder unter den Reaktionsbedingungen eine hohe Stabilität aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden einsetzt, der zwei Triarylgruppen umfasst, wobei jede der Triarylgruppen einen Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom-haltigen Rest aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylgruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 3- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I



einsetzt, worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind

unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Acyl, Carbo-
xyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl,
Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1
und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cy-
cloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende
Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3
weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je
einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als
Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen
können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits
durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwer-
tige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für
Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Ar-
sen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen.

Z^1 und Z^2 stehen vorzugsweise für ein Phosphoratom aufweisende Re-
ste. Bevorzugt sind Z^1 und Z^2 ausgewählt unter Phosphin-, Phosphi-
nit-, Phosphonit- und Phosphitresten. Insbesondere stehen Z^1 und
 Z^2 unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln PR^1R^2 ,
 OPR^1R^2 , $P(OR^1)R^2$, $P(OR^1)(OR^2)$, $OP(OR^1)R^2$ oder $OP(OR^1)(OR^2)$, worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocy-
cloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls ei-
nen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl,
Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ ,
 SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , $NE^3E^4E^5X^-$, Alkylen-
 $NE^3E^4E^5X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^3))_yR^f$,
 $(CH_2CH_2N(E^3))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder
Cyano aufweisen können, worin

R^f , E^3 , E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste,
ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

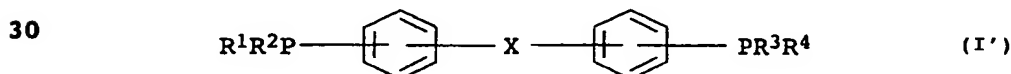
y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Phosphoratom und gegebenenfalls
dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für
einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gege-

benenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f , COO-M^+ , SO_3R^f , SO_3M^+ , NE^3E^4 , Alkyl- NE^3E^4 , $\text{NE}^3\text{E}^4\text{E}^5\text{X}^-$, Alkyl- $\text{NE}^3\text{E}^4\text{E}^5\text{X}^-$, OR^f , SR^f , $(\text{CHR}^9\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^f$, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_y\text{R}^f$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^4))_y\text{R}^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^9 , E^3 , E^4 , E^5 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Hydroformylierungskatalysator wenigstens ein Komplex mit einer Verbindung der Formel I als Ligand eingesetzt, wobei Z^1 und Z^2 für Phosphonitgruppen stehen. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen Z^1 und Z^2 für Phosphingruppen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden der allgemeinen Formel I'



einsetzt, worin

35 X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alko-

40 xycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren

45 Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen kön-

nen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

- 5 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Cycloalkyl-, Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE³E⁴, tragen können, wobei E³ und E⁴ gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.
- 10
- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₈-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethyl-
- 25 butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.
- 30 Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₄-bis C₈-Cycloalkylgruppe und insbesondere um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

- 5 Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen auf.

Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten
10 gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkyloxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NE^1E^2 und NE^3E^4 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

15

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

- Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vor-
20 zugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion, besonders bevorzugt für eine Esterfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit
25 C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

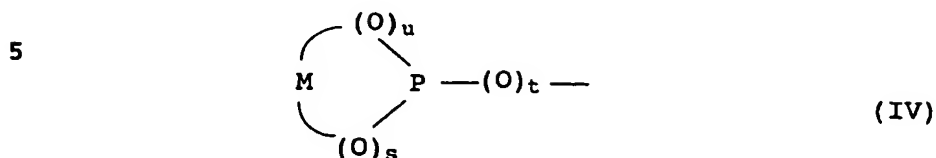
M^+ steht vorzugsweise für ein Kation, wie Li^+ , Na^+ , K^+ oder NH_4^+ ,

- 30 X^- steht vorzugsweise für ein Anion, wie F^- , Cl^- oder Br^- .

Y steht vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 100.

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer
35 der Reste Z^1 oder Z^2 oder sind beide Reste Z^1 und Z^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln PR^1R^2 , OPR^1R^2 , $P(OR^1)R^2$, $P(OR^1)(OR^2)$, $OP(OR^1)R^2$ und $OP(OR^1)(OR^2)$, worin R^1 und R^2 zusammen mit dem Phosphoratom und gegebenenfalls dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen
40 Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und/oder die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen,
45 Nitro, Cyano, Carboxyl, SO_3H , Sulfonat, NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 und Carboxylat, tragen können.

Bevorzugt sind die Reste Z^1 und Z^2 ausgewählt unter Resten der allgemeinen Formel IV



10 worin

s, t und u unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

- M zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en),
 15 an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können
 20 und/oder M einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen
 25 kann und/oder M durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

Der Rest M steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die 1-, oder 2-fach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen
 30 Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

35 Bei den anellierten Arylen der Reste M handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , Trifluormethyl, Ni-
 40 tro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy.

Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

Wenn die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes M durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^h, wobei R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes M durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

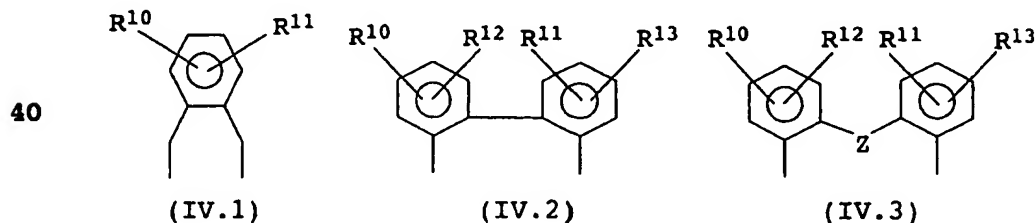
10

Wenn die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes M substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke D einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

Vorzugsweise steht der Rest M für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest M für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

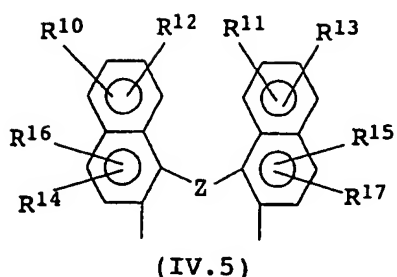
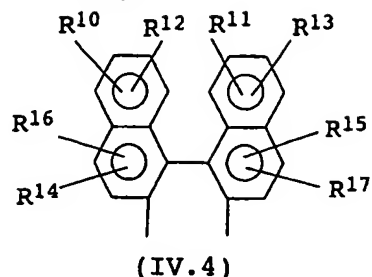
30

Vorzugsweise steht der Rest M (d. h. R¹ und R² gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei M (R¹ und R² gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln IV.1 bis IV.5,



45

5



10 worin

Z für O, S oder NR^i steht, wobei
 R^i für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

15 oder Z für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

20 oder Z für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^i unterbrochen ist,

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl und Cyano,

wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist/sind in der Formel I einer/beide der Reste Z^1 oder Z^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln PR^1R^2 , OPR^1R^2 , $\text{P}(\text{OR}^1)\text{R}^2$, $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$, $\text{OP}(\text{OR}^1)\text{R}^2$ und $\text{OP}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$, worin die Reste R^1 und R^2 nicht miteinander verbrückt sind. Bevorzugt stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE^3E^4 , tragen können, wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Bei den Phosphinliganden der allgemeinen Formel I' können die Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 gegebenenfalls miteinander verbrückt sein. Vorzugsweise sind die Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 nicht miteinander verbrückt. Verbrückte Reste R^1 und R^2 bzw. R^3

und R⁴ stehen vorzugsweise zusammen mit dem Teil der Phosphin-
gruppe, an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen
Heterocyclus, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder
dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein
5 kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Sub-
stituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano
oder Carboxyl tragen können. Die Reste R¹ und R² bzw. R³ und R⁴
stehen dann gemeinsam z. B. für einen 2,2'-Binaphthylen- oder
2,3-Xylylen-Rest, der 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter
10 Alkyl, Alkoxy oder Halogen, tragen kann. Alkyl steht dabei vor-
zugsweise für C₁-C₄-Alkyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für
C₁-C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Halogen steht insbeson-
dere für Fluor, Chlor oder Brom.

15 Bevorzugt sind Phosphinliganden der allgemeinen Formel I', worin

R¹ und R³ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder
Hetaryl stehen, welche je einen, zwei oder drei Substituen-
ten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl,
20 tragen können,

R² und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder
Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen,
zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Al-
25 kyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl,
Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbo-
nyl oder NE³E⁴, tragen können, wobei E³ und E⁴ gleich oder
verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
stehen.

30

Bevorzugt stehen in der Formel I' die Reste R¹, R², R³ und R⁴ un-
abhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder
Aryl, insbesondere für gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
1-Naphthyl oder 2-Naphthyl. Vorzugsweise stehen R¹, R², R³ und R⁴
35 für Phenylreste, die gegebenenfalls 1 oder 2 Substituenten, die
ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Ni-
tro, Cyano, Alkoxycarbonyl oder Carboxyl, tragen können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform steht die Gruppe X für
40 eine nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, vorzugsweise 5- bis
7-gliedrige, verbrückende Gruppe, die Teil eines kondensierten
Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen, besonders bevorzugt
1 oder 2 weiteren Ringen und insbesondere einem weiteren Ring
sein kann.

45

Bei ankondensierten Ringen der Gruppe X handelt es sich bevorzugt um Aryl, insbesondere um Benzol oder Naphthalin. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im X nicht direkt ankondensierten Ring und/oder im direkt ankondensierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Ankondensierte Naphthaline, die im direkt ankondensierten Ring substituiert sind, weisen vorzugsweise einen Substituenten auf. Dieser steht dann bevorzugt für Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl. Bei den Substituenten der ankondensierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

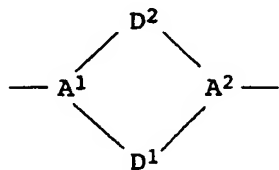
20

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe X nicht Teil eines kondensierten Ringsystems.

Die Gruppe X kann ihrerseits durch O, S, N(R^a) (R^a = H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl) oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein. Bevorzugte zweiwertige verbrückende Gruppen sind die im Folgenden als Gruppe Y beschriebenen Reste der Formeln III.1 bis III.4 sowie CR^xRY, wobei R^x und R^y ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl.

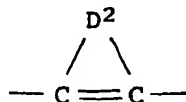
Die Gruppe X ist vorzugsweise ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.3

35

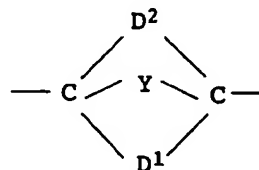


(II.1)

40



(II.3)



(II.2)

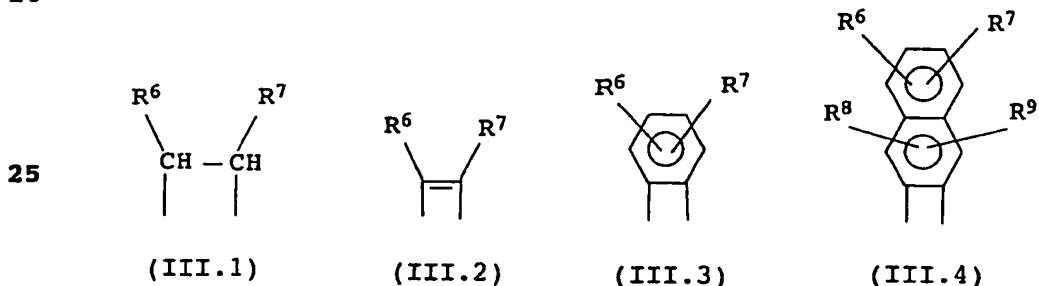
45 worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für B, N, P oder CR⁵ stehen, wobei R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

5 D¹ für eine Einfachbindung oder eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE¹E²,
 10 tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

D² für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke steht, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der
 15 für D¹ genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die Alkylenbrücke D² in den Formeln II.1 und II.3 durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, und

Y für O, S, CR^xRY oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4
 20



30 steht, worin

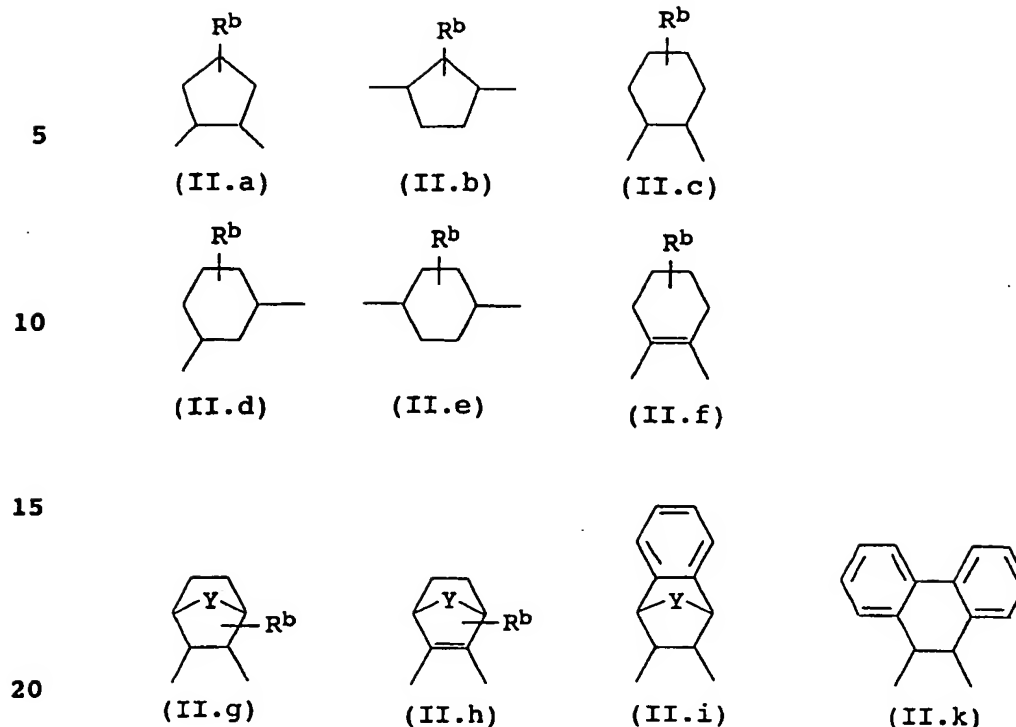
R^x und R^y ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl,

35 R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

40

Die Reste D¹ und/oder D² können gewünschtenfalls, wie zuvor beschrieben, wenigstens einen ankondensierten Ring aufweisen, sofern dies ihre Kohlenstoffatomanzahl zulässt.

45 Besonders bevorzugt ist X ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.k



worin

25 R^b ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und

30

Y für O, S, CH_2 oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht.

Nach einer speziellen Ausführungsform steht R^b für einen, gegebenenfalls über eine Spacergruppe gebundenen, polymeren Träger. Dabei ist der Träger vorzugsweise ausgewählt unter Styrolhomo- und -copolymeren, insbesondere Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (Merrifield-Harzen), Polyamiden, aminomethylierten Polystyrolharzen etc. Geeignete Spacer umfassen Alkylketten, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Heteroatome, wie O, S, NR^* , worin R^* für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, unterbrochen sein können. Weiterhin können die Alkylketten auch funktionelle Gruppen, wie Ester- und/oder Aminogruppen aufweisen.

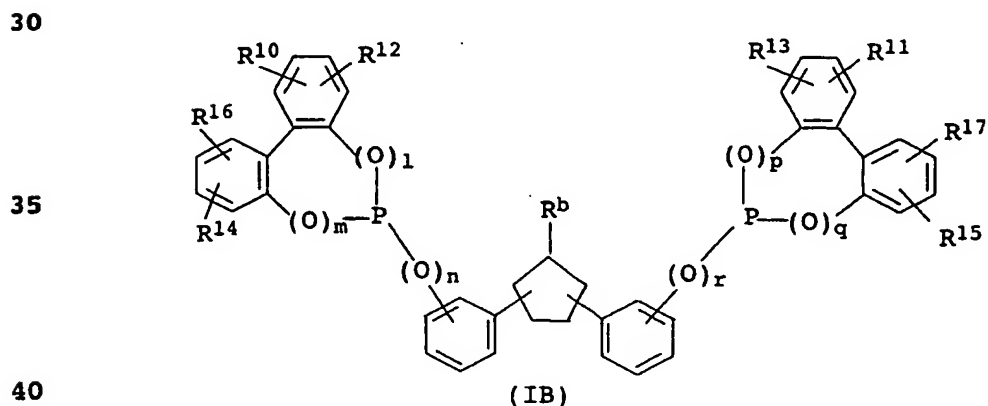
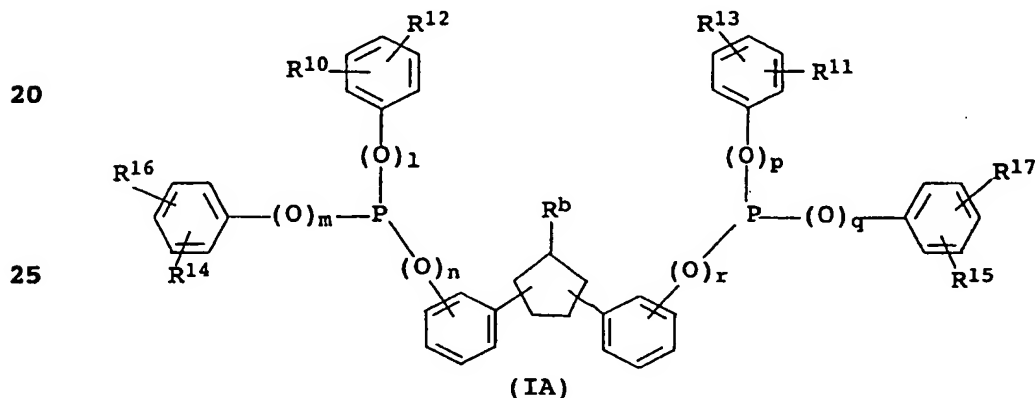
45

Insbesondere ist X ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.h, worin R^b für Wasserstoff, Oxo oder ein Ketal, insbesondere das Neopentylketal, davon, steht und Y für O, S, CH₂, C₂H₄ oder C₂H₂ steht.

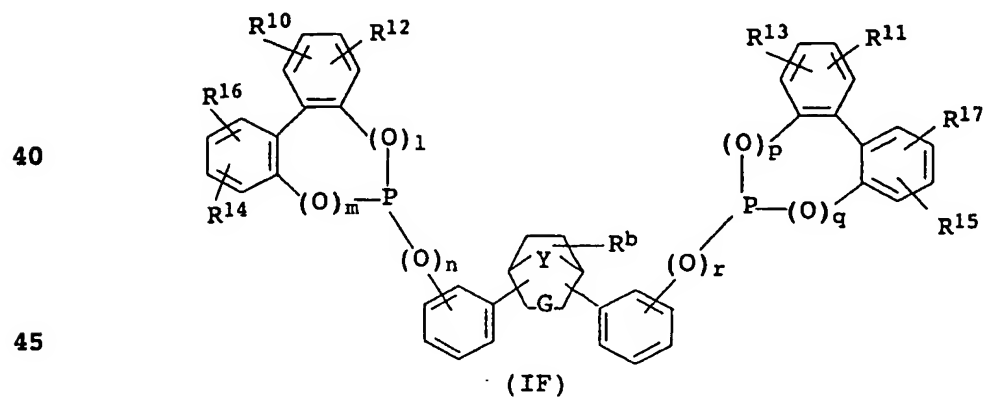
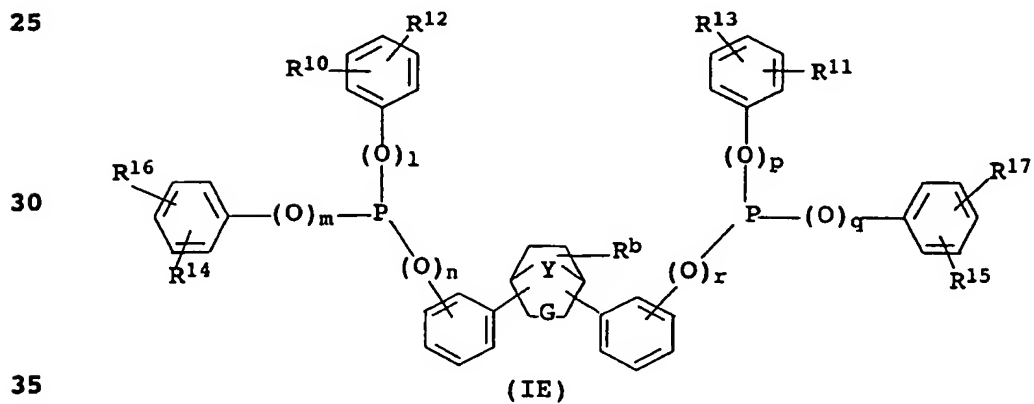
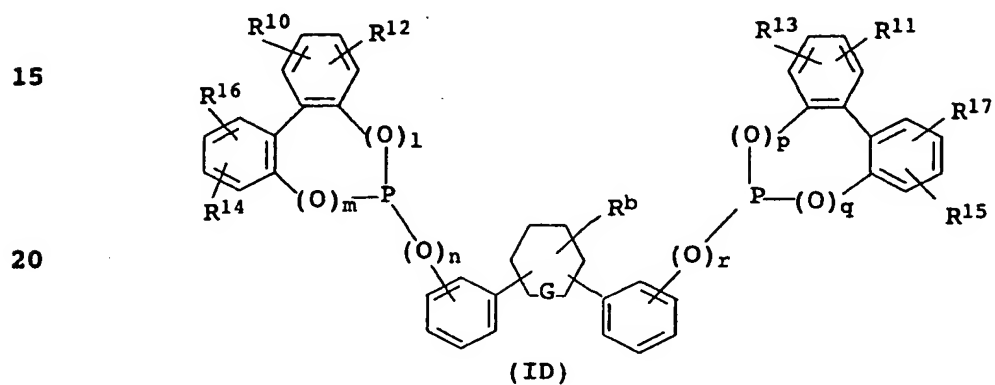
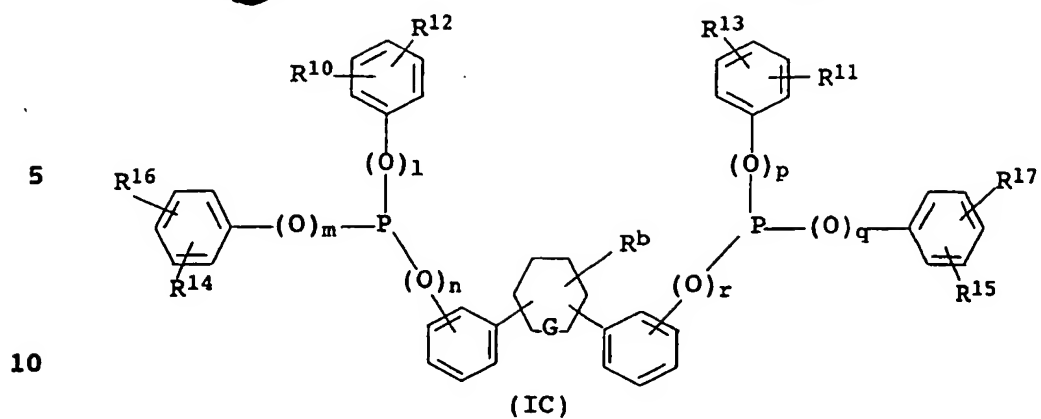
5

Wenn die Triarylreste, z. B. die Triarylphosphinreste, an gesättigte Kohlenstoffatome der Gruppe X gebunden sind, so können sie in Form der reinen cis- oder trans-Isomeren oder in Form eines Isomerengemisches vorliegen. Bevorzugt sind die cis-Isomeren. Besonders bevorzugt sind die cis-Isomeren, wenn X für eine 5- oder 6-gliedrige verbrückende Gruppe steht. Gute Ergebnisse bei der Hydroformylierung werden jedoch in der Regel auch mit trans-Isomeren erzielt.

15 Vorzugsweise sind die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Liganden ausgewählt unter Liganden der Formeln IA bis IF



45



worin

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE^3E^4 , wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

l , m , n , p , q und r unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

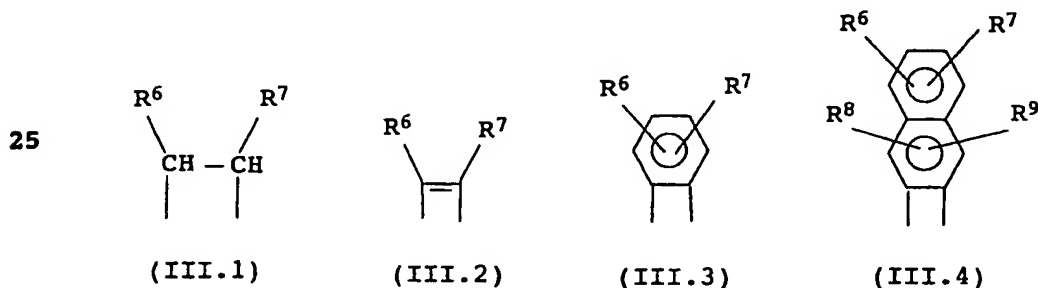
R^b in den Formeln IA und IB ausgewählt ist unter Wasserstoff, Alkyl, Oxo und den Ketalen davon und in den Formeln IC, ID, IE und IF ausgewählt ist unter Wasserstoff und Alkyl,

15

G für eine Einfachbindung, eine Doppelbindung oder ein Sauerstoffatom steht,

Y für O, S, CH_2 oder einen Rest der Formel III.1 bis III.4

20



30

steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^1 und E^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

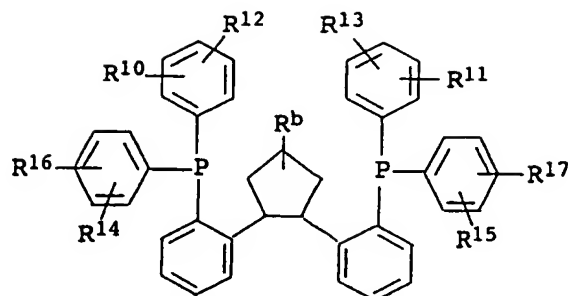
35

Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' für eine Verbindung der Formel I.1

40

45

5



10

(I.1)

worin

15

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE^3E^4 , wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

20

R^b wie zuvor definiert ist.

25

Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' für eine Verbindung der Formel I.1, worin R^{10} , R^{11} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl stehen und R^{12} , R^{13} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl stehen.

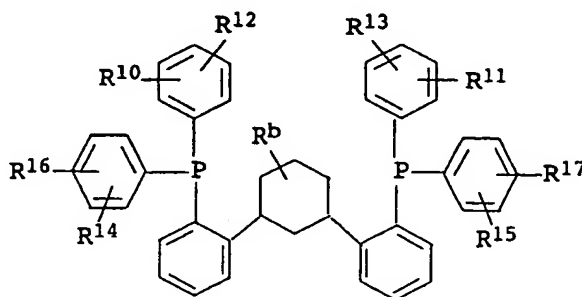
30

Bevorzugt steht in der Formel I.1 der Rest R^b für Wasserstoff, Oxo oder ein Ketal, insbesondere das Neopentylketal davon.

35

Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' für eine Verbindung der Formel I.2

40



45

(I.2)

worin,

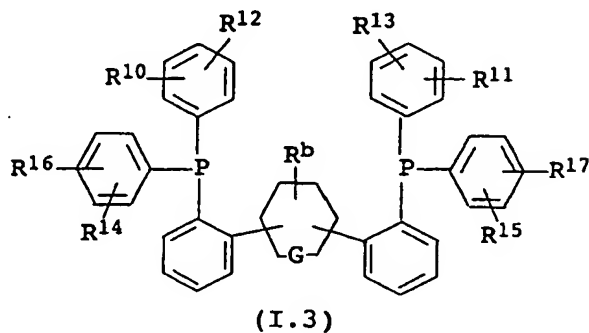
R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzt.

5

Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' für eine Verbindung der Formel I.3

10

15



worin

20 G für Sauerstoff, eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, und

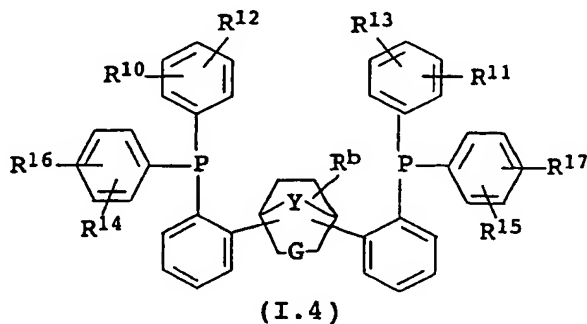
R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

25

Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' für eine Verbindung der Formel I.4

30

35



worin

40

G für Sauerstoff, eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht,

Y für einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht,

45

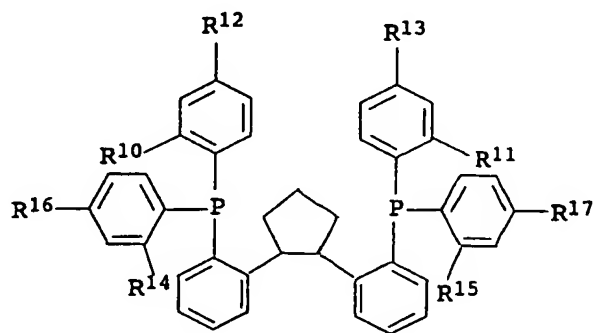
R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

Vorzugsweise steht in der Formel I.4 die Gruppe Y für O, S, CH_2 , $5 C_2H_4$ oder C_2H_2 .

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei der Phosphinligand der allgemeinen Formel I' ausgewählt ist unter 10 Liganden der Formel I.a bis I.e

15

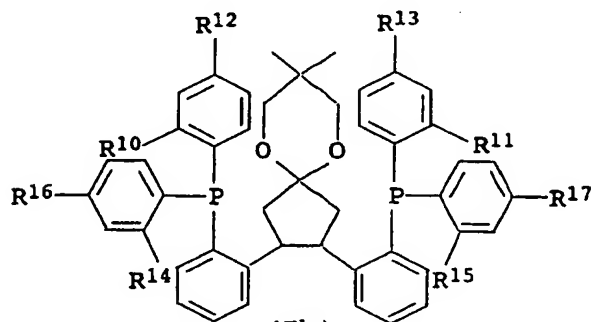
20



(Ia)

25

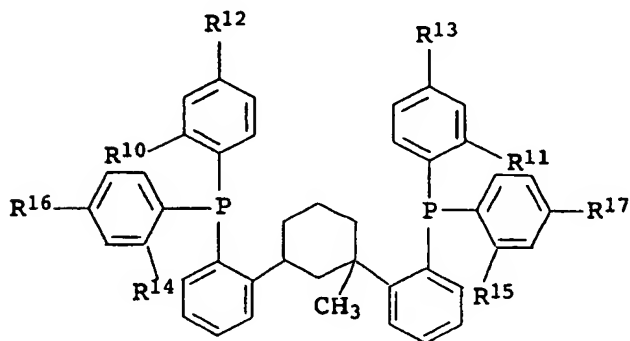
30



(Ib)

35

40

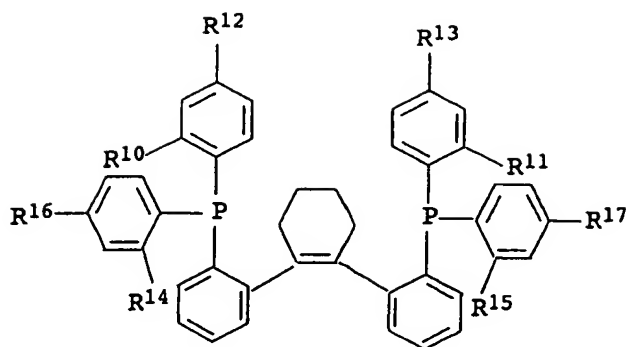


(Ic)

45

5

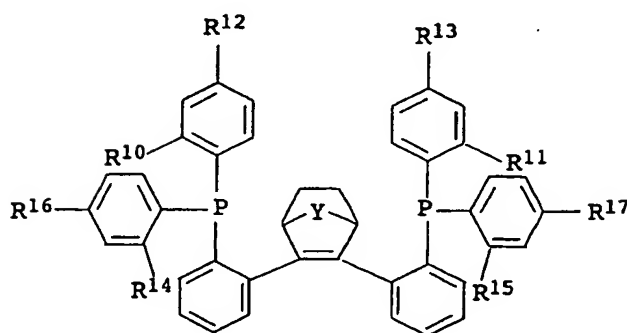
10



(Id)

15

20



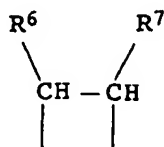
(Ie)

25 wobei in den Formeln Ia bis Ie die Substituenten R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} die folgenden Bedeutungen besitzen:

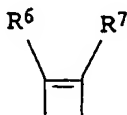
	R^{10}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	R^{17}
	H	H	H	H	H	H	H	H
30	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
35	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

und in der Formel Ie Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4

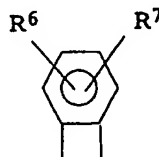
40



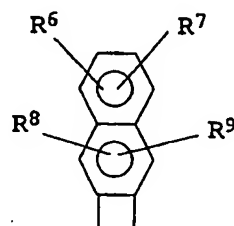
(III.1)



(III.2)



(III.3)



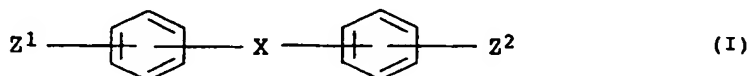
(III.4)

45

steht, worin

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-5 NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der all-10 gemeinen Formel I



15

worin

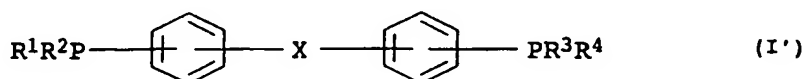
X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

Z¹ und Z² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NRC, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für Cyclopentylen steht, Z¹ und Z² für je einen Rest der Formeln PR¹R² stehen und R¹ und R² für Phenylreste oder Naphthylreste stehen,

wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I'



10

worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten oder Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^a)-$ oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

30

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

35

ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I', worin X für Cyclopentylen steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 alles für Phenylreste oder alle für Naphthylreste stehen, wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.

45

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der Verbindungen der Formeln I und I' wird auf die vorherigen Ausführungen zu den in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzten Liganden der Formeln I und I' verwiesen.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem erfindungsgemäßen Liganden, wie zuvor definiert.

10

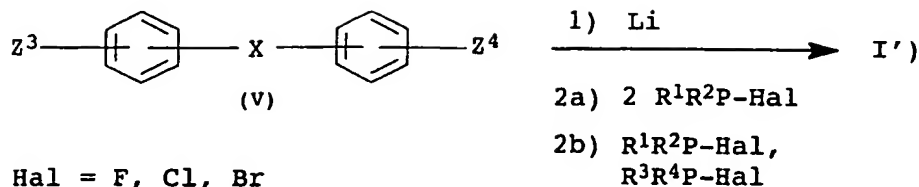
Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formeln I und I' aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formeln I und I' können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können 1-, 2- oder mehrzählig sein und an das Metall der VIII. Nebengruppe koordinieren. Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik beschriebenen Phosphinliganden.

25

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I' kann man, gemäß dem folgenden Schema 1, z. B. eine Verbindung der Formel IV, worin Z³ und Z⁴ für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen zunächst lithiieren. Das dabei gebildete Zwischenprodukt wird dann mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, zur Verbindung der Formel I' umgesetzt. Für den Fall, dass in der Formel (I') R¹ = R³ und R² = R⁴ ist, können gemäß Variante 2a) zwei Äquivalente R¹R²P-Hal in einer einstufigen Reaktion mit einem Äquivalent einer Verbindung der Formel V umgesetzt werden. Ansonsten wird zunächst ein Äquivalent einer Verbindung der Formel R¹R²P-Hal mit einem Äquivalent einer Verbindung der Formel V umgesetzt und nach Bildung des Monokondensationsproduktes wird eine zweite Verbindung der Formel R³R⁴P-Hal zugegeben und weiter zu dem Phosphin der Formel (I') umgesetzt.



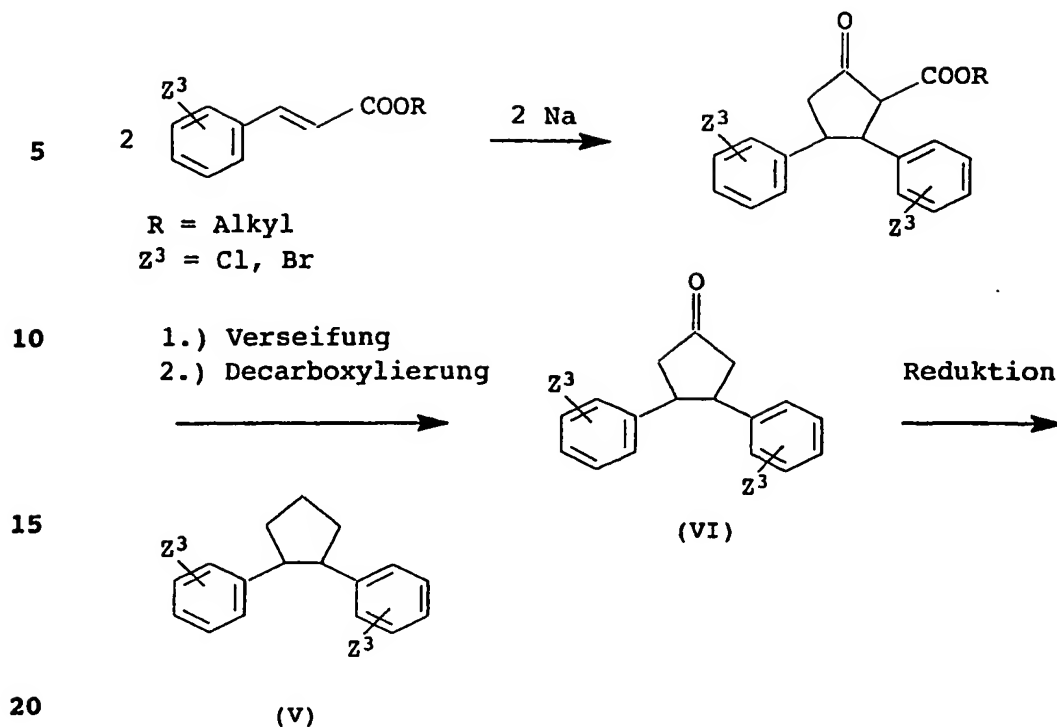
Die Herstellung von Verbindungen der Formel I', worin X für eine
 10 1,2-trans-Cyclopentylengruppe steht, kann auch analog der von N.
 Fukuda et al. in Tetrahedron Letters, Vol. 31, Nr. 49, S. 7185
 bis 7188 (1990) beschriebenen Umsetzung durchgeführt werden, auf
 die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

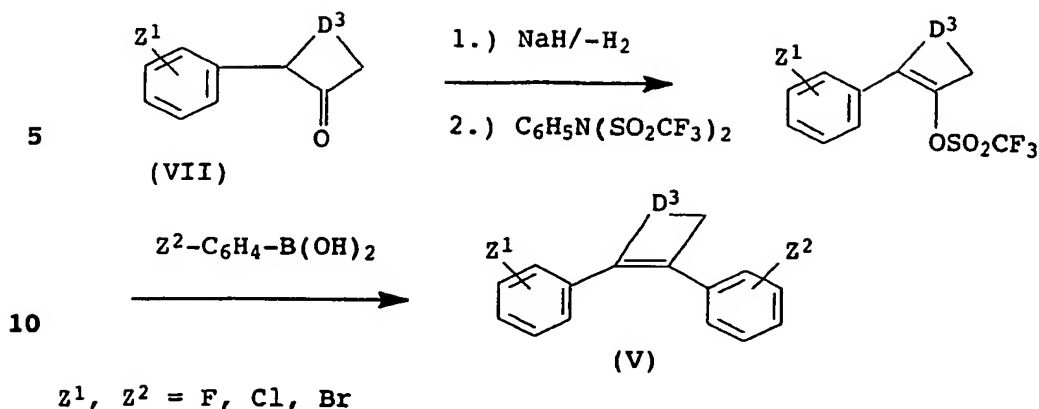
15 Die Herstellung von Verbindungen der Formel V kann ausgehend von
 kommerziell erhältlichen Edukten erfolgen.

So gelangt man z.B. ausgehend von Halogenzimtsäureestern durch
 Umsetzung mit Natrium zu 2-Carbalkoxy-cis/trans-3,4-bis(halogen-
 20 phenyl)cyclopentanonen, die, gegebenenfalls nach Auftrennung in
 die Isomeren, durch Verseifung und anschließende Decarboxylierung
 in die entsprechenden Cyclopentanone (VI) überführt werden kön-
 nen. Die Reduktion dieser Cyclopentanone zu den entsprechenden
 Cyclopentanen kann in üblicher Weise erfolgen. Dazu gehört z.B.
 25 die Überführung in die Hydrazone und deren anschließende Zerset-
 zung in Gegenwart einer starken Base (Wolff-Kishner-Reduktion),
 wobei die Bildung des Hydrazons auch in Gegenwart eines hochsie-
 denden Glykols erfolgen kann (Huang-Minlon-Reduktion), die Umset-
 zung mit Zink-Amalgam und konzentrierter Salzsäure (Clemmensen-
 30 Reduktion) sowie die Reduktion mit aktiviertem Zink. Geht man bei
 der Reduktion von reinen cis- oder trans-Isomeren aus, so erhält
 man in der Regel auch überwiegend die entsprechenden Cyclopentan-
 Isomeren. Lediglich bei der Reduktion von cis-Cyclopentanonen
 nach der Huang-Minlon-Variante wird auch das trans-Isomer in nen-
 35 nenswerten Mengen erhalten (Schema 2). Die Darstellung des reinen
 cis-Isomeren gelingt beispielsweise durch Überführung des Cyclo-
 pentanons in das entsprechende Tosylhydrazon und anschließende
 Reduktion mit Catecholboran.

40

45





D³ ist eine C₂- bis C₆-Alkylenbrücke, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der zuvor genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, wobei Y für O, S, CR^xRY (mit R^x und R^y = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl) oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel H_xM_y(CO)_zL_q gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine erfindungsgemäße phosphorhaltige Verbindung und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

- Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
- 10 Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder
- 15 Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.
- 20 Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-
- 25 Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.
- Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts,
- 30 Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.
- 35 Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.
- Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen,
- 40 sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lö-
- 45 sungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol[™], Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten

Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei
5 handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze,
10 z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser
15 mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen
20 wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als
25 Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1.

30

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige
35 und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

Geeignete geradkettige interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis
40 C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-
45 2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, ver-

zweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C₅- bis C₈-
5 Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten
und deren Derivate, wie z. B. deren C₁- bis C₂₀-Alkylderivate mit
1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Ole-
fine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol,
4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine
10 sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicar-
bonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Me-
thacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure,
3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäureme-
thylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, un-
15 gesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylni-
tril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-
propylether etc., C₁- bis C₂₀-Alkenole, -Alkendiole und -Alkadi-
nole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin
Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindun-
20 gen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien,
1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien,
1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass
25 der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei
man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder
einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenen-
falls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter
den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

30

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikonti-
nuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem
35 Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der
technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrie-
ben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls be-
40 kannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen
Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im All-
gemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav
verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und ei-
ner Innenauskleidung versehen sein kann.

45

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50 bis 150 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

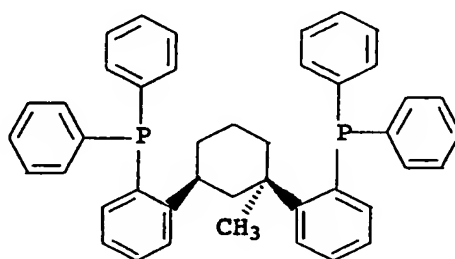
Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Liganden der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung mittständiger Doppelbindungen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen (isomerisierende Hydroformylierung) gute Ausbeuten an α -Aldehyden bzw. -Alkoholen und insbesondere auch an n-Aldehyden bzw.

-Alkoholen erhalten. Weiterhin weisen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit Ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher Chelatliganden. Vorteilhafter Weise zeigen die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde, bzw. Alkohole in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen zeigen Sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.

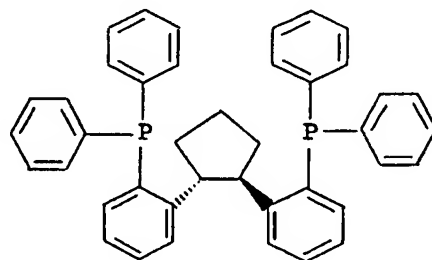
Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

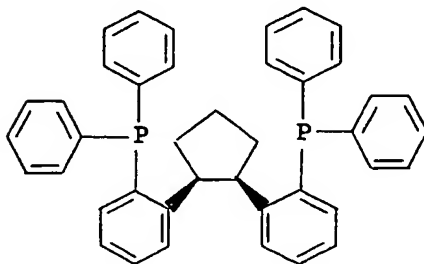
Zur Hydroformylierung wurden die folgenden Liganden eingesetzt:



(I)

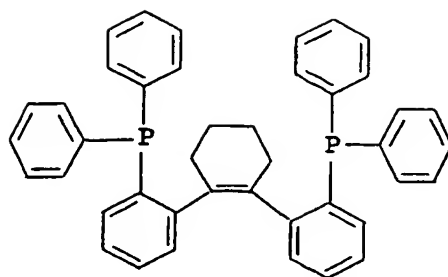


(II)



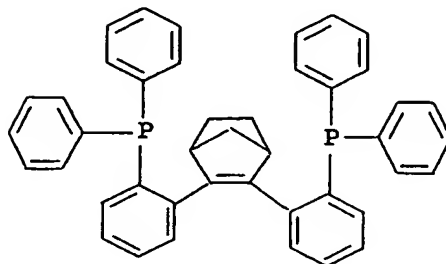
(III)

5



(IV)

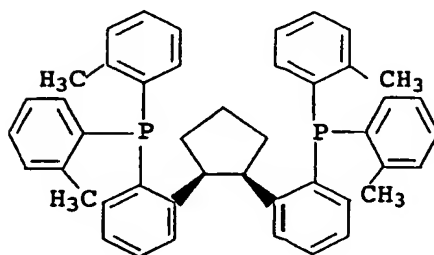
10



(V)

15

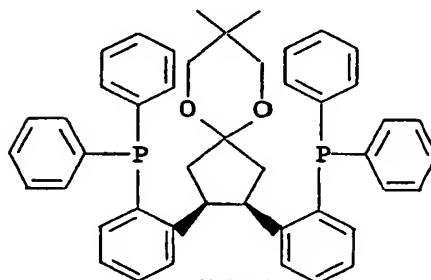
20



(VI)

25

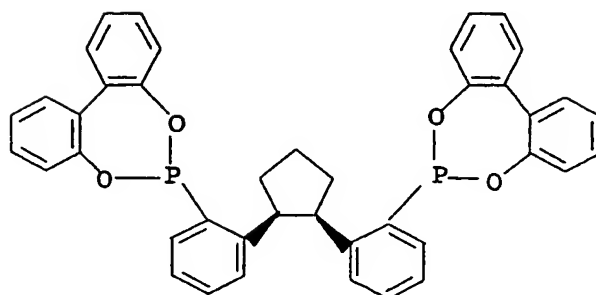
30



(VII)

35

40



(VIII)

45

I. Herstellung der Liganden

I.1 Herstellung von Ligand II

5 Darstellung von 2-Carbomethoxy-cis/trans-3,4-bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon

3,2 g fein disperser Natrium-Sand werden in 200 ml absolutem THF suspendiert und über einen Tropftrichter innerhalb von 1,5 Stunden mit einer Lösung von 20,18 g (102,6 mmol) o-Chlor-trans-zimtsäuremethylester in 40 ml absolutem THF versetzt, wobei sich die Reaktionssuspension tief rotbraun verfärbt. Nach beendeter Zugabe (ca. 1 Stunde) erhitzt man 5 Stunden unter Rückflussbedingungen und rührt über Nacht. Die Lösungen werden auf dem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und unter heftigem Rühren jeweils mit 80 ml 30%iger H₂SO₄-Lösung versetzt. Zur besseren Phasentrennung wird mit 100 ml Ether versetzt. Die abgetrennte wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 150 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nimmt man das gelblich-braune Öl in 250 ml Ether auf und lässt es zur Kristallisation des trans-Isomeren bei Raumtemperatur für 24 Stunden stehen. Nach Abfiltrieren des trans-Produktes erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Bei der sich anschließenden Chromatographie mit einer Flash-Kieselgel-Frittensäule (H: 8 cm, Ø: 6 cm) wird Pentan/Essigester im Verhältnis von 400:10 bis 400:50 (in ml) verwendet.

Nach Umkristallisieren aus dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch und Trocknen im Hochvakuum erhält man 3,03 g (8,34 mmol, 16,3 % d. Th.) des trans-Isomers und 6,44 g (17,73 mmol, 34,6 % d. Th.) des cis-Isomers bezüglich der Stellung der Phenyl-Substituenten am Cyclopentan-Gerüst.

35 Schmelzpunkt (cis-Isomer): 135-137 °C
Schmelzpunkt (trans-Isomer): 168-169 °C

Darstellung von trans-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon

40 In einem 50 ml-Kolben werden 900 mg (2,56 mmol) trans-2-Carbomethoxy-3,4-bis-(o-chlorphenyl)cyclopentanon mit 50 ml 48%iger HBr-Lösung versetzt. Diese Suspension wird 2 Stunden auf 130 °C erwärmt. Der Feststoff geht hierbei in ölige, braune Tropfen über. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf ca. 500 g Eis, das mit 20 g Na₂CO₃ versetzt ist, geleert. Es wird solange festes Na₂CO₃ zugefügt bis der pH-Wert zwischen 7 und 8 liegt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 75 ml Ether extrahiert. Die ver-

einigten Etherextrakte werden über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 840 mg eines gelblich, farblosen Feststoffs, der mittels Kieselgel-Flash-Chromatographie (H: 30 cm, \varnothing : 2 cm) gereinigt wird. Als 5 Laufmittel dient Pentan/Essigester im Verhältnis 90:10.

Man erhält 628 mg (2,06 mmol, 80,5 % d. Th.) analysenreines, farbloses Produkt.

10 Darstellung von trans-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan

915 mg (3,0 mmol) trans-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon werden mit 9 ml Triethylenglycol, 450,0 mg (9,0 mmol) Hydrazinhydrat (100 %) und 673 mg (12,0 mmol) fein gepulvertem Kaliumhydroxid 15 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 160 °C unter Rückflussbedingungen erhitzt. Man versieht den Reaktionskolben mit einer Destillationsbrücke, um ein Gemisch aus H_2O und überschüssigem Hydrazinhydrat abzudestillieren. Dann wird die Reaktionstemperatur auf 200 °C gesteigert. Bei dieser Temperatur hält 20 man das Gemisch bis die Stickstoffentwicklung (ca. 45-60 min) beendet ist. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Erwärmen im Hochvakuum teilweise entfernt, der verbleibende braune Rückstand mit 10 ml H_2O und 20 ml Ether versetzt und die wässrige Phase nochmals mit 20 ml Ether extrahiert. Mit 1N HCl-Lösung und Wasser 25 schüttelt man die vereinigten Etherextrakte aus. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Die Ausbeute an farblosen Kristallen beträgt 744 mg (2,55 mmol, 83,5 % d. Th.).

30

Darstellung von trans-1,2-Bis[o-(diphenylphosphino)phenyl]cyclopentan

98 mg (14,16 mmol) Lithium-Pulver werden in der Glovebox in eine 35 Kammer eines ausgeheizten Reaktionsgefäßes mit zwei durch eine Fritte getrennten Kammern eingewogen, mit 15 ml absolutem THF suspendiert und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Zu dieser Suspension werden mittels einer gasdichten Spritze, die in 5 ml absolutem THF gelöst und vorher entgast 1030 mg (3,54 mmol) 40 trans-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan zugetropft. Diese tiefrote Lösung wird bei -78 °C für 21 Stunden gerührt, bevor zur Abtrennung überschüssigem Lithiums und gebildeten Lithiumchlorids die Reaktionsmischung durch leichtes Kippen des Reaktionsgefäßes und Anlegen eines schwachen Vakuums in die, durch eine Fritte getrennte zweite Kammer überführt wird. Die Reaktionskammer der Lithiierung wird mit 5 ml absolutem THF gespült. Die Zugabe von 45 1642 mg (7,43 mmol) Diphenylchlorphosphan erfolgt zügig mittels

einer gasdichten Spritze, da bei dieser Temperatur das Diphenylchlorphosphan ausfriert. Die Reaktionslösung wird langsam auf -50 °C, dann auf -30 °C erwärmt, bevor sie über Nacht Raumtemperatur annimmt und eine hellgelbe, klare Lösung entsteht, die in ein Schlenkrohr überführt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum verbleibt eine hellgelbe Substanz, die mit 100 ml Sodalösung (3 g in 250 ml entgastem H₂O, pH 10) versetzt wird. Nach Abkanülieren der Lösung wird erneut mit 100 ml Sodalösung gewaschen und die überstehende Lösung entfernt. Nach weiterem zweimaligen Waschen mit 100 ml entgastem Wasser und Verwerfen der Waschlösungen wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz wird mit 15 ml absolutem Hexan versetzt und kräftig gerührt, wobei man eine hellgelbe Lösung und einen feinen, farblosen Niederschlag erhält. Der Feststoff wird nochmals mit 15 ml Hexan gewaschen und dann aus heißem, absolutem Aceton umkristallisiert.

Die Ausbeute an farblosem Pulver beträgt 770 mg (1,31 mmol, 38 % d. Th.).

20

I.2 Herstellung von Ligand III

Die Herstellung erfolgt in der ersten Stufe analog der Herstellung von Ligand II, wobei jedoch nach der ersten Reaktionsstufe mit dem cis-Isomer weitergearbeitet wird.

Darstellung des Tosylhydrazons von cis-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon

1612 mg (5,28 mmol) cis-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon und 1346 mg (7,23 mmol) Toluol-4-sulfonsäurehydrazid werden in 80 ml absolutem Methanol gelöst und die farblose Lösung zum Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde beginnt das Produkt in Form eines flockigen, farblosen Niederschlags auszufallen. Um die Reaktion zu vervollständigen wird noch weitere 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, der Niederschlag nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über eine Fritte abgesaugt, mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an analysenreinem, farblosem Produkt beträgt 2122 mg (4,49 mmol, 85 % d. Th.).

40

Darstellung von cis-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan

2094 mg (4,43 mmol) des Tosylhydrazons von cis-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon werden bei Raumtemperatur in 140 ml absolutem Chloroform gelöst und unter Rühren vorsichtig mit 796 mg (6,65 mmol) 1,3,2-Benzodioxaborol (Catecholboran) versetzt. Diese Reaktionslösung wird für weitere 3,5 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt, anschließend mit 2180 mg (26,58 mmol) Natriumacetat-Trihydrat versetzt und 5 Stunden zum Rückfluss erhitzt, wobei eine farblose Suspension entsteht, die nach dem Abkühlen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt wird. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Kieselgel-Flash-Chromatographie (H: 50 cm, Ø: 4 cm) gereinigt. Als Laufmittel dient Petrolether/Essigester im Verhältnis 95:5.

- 10 Das Produkt, 888 mg (3,05 mmol, 68,8 % d. Th.), wird als farbloses Öl erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer farblosen Masse erstarrt.

Darstellung von cis-1,2-Bis[o-(diphenylphosphino)phenyl]cyclopentan
15 tan

- 95 mg (13,72 mmol) Lithium-Pulver werden in der Glovebox in eine Kammer eines ausgeheizten Reaktionsgefäßes mit zwei Kammern eingewogen, in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Zu dieser Suspension werden 1000 mg (3,43 mmol) cis-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan, gelöst in 5 ml absolutem THF, zugetropft. Diese Lösung wird 24 Stunden bei -78 °C gerührt, bevor zur Abtrennung überschüssigem Lithiums und des gebildeten Lithiumchlorids die Reaktionsmischung durch leichtes Kippen des Reaktionsgefäßes und Anlagen eines schwachen Vakuums in die, durch eine Fritte getrennte, zweite Kammer überführt wird. Die Reaktionskammer der Lithiierung wird mit 10 ml absolutem THF nachgespült. 1526 mg (6,91 mmol) Diphenylchlorphosphan werden mittels einer gasdichten Spritze zügig zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf -50 °C, dann auf -30 °C erwärmt, bevor sie über Nacht Raumtemperatur annimmt und eine hellgelbe, klare Lösung entsteht, die in ein Schlenkrohr überführt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bleibt ein hellgelber Feststoff zurück, der dreimal mit 50 ml Sodalösung (3 g in 250 ml entgastem Wasser, pH 10) gewaschen wird. Nach Abkanülieren der Lösung erhält man einen flockigen, farblosen Niederschlag, der nochmals mit entgastem Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wird.

40 I.3 Herstellung von Ligand IV

Darstellung von trans-2-(o-Chlorphenyl)cyclohexan-1-ol aus Cyclohexenoxid

- 45 In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 407 mg (250 µl, 2,12 mmol, 2,0 eq.) 1,2-Bromchlorbenzol in 5 ml einer 1:1 Mischung aus absolutem THF/Diethylether vorgelegt und in einem Käl-

- tebad aus flüssigem Stickstoff und Diethylether auf -110°C gekühlt. Über eine Spritze gibt man langsam 2,65 ml (2,12 mmol, 2,0 eq.) 1,6M n-Butyllithiumlösung zu. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird 45 min bei einer Temperatur von -110°C bis -105°C gerührt. Dann werden 104 mg (110 μl , 1,06 mmol, 1,0 eq.) Cyclohexenoxid und anschließend tropfenweise 226 mg (400 μl , 1,59 mmol, 1,5 eq.) BF_3 -Etherat zugegeben. Man lässt noch eine Stunde bei -110°C rühren und erwärmt die Mischung langsam auf Raumtemperatur. Unter Eiskühlung wird mit ca. 5 ml NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase extrahiert man dreimal mit 20 ml Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das verbleibende hellgelbe Öl durch Flash-Kieselgelchromatographie (Petrolether/Essigester 80:20, 30 cm, $\varnothing = 1,5$ cm) gereinigt. Man erhält nach Abdestillation des Laufmittels 200 mg (0,95 mmol, 89,5 % d. Th.) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Darstellung von 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexan-1-on

- In einem 100 ml Einhalskolben werden 1,99 g (9,4 mmol) trans-2-(o-Chlorphenyl)cyclohexan-1-ol in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 3,99 g Pyridiniumchlorochromat sowie 2,5 g gemahlenem Molsieb versetzt und die erhaltene Suspension 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und in Diethylether aufgeschlämmt. Zur Abtrennung der Chromsalze wird über eine kurze Kieselgelsäule (20 cm, $\varnothing = 2$ cm) filtriert und mit ca. 300 ml Diethylether eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 80:20, 30 cm, $\varnothing = 4$ cm). Man erhält 1,76 g (8,4 mmol, 89,1 % d. Th.) Produkt.

Darstellung von 2-(o-Chlorphenyl)-1-cyclohexenyltriflat

- In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Schutzgasatmosphäre 67 mg (2,76 mmol) Natriumhydrid in 10 ml absolutem Dimethylformamid suspendiert und mit in 3 ml absolutem Dimethylformamid gelösten 500 mg (2,40 mmol) 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon tropfenweise versetzt, wobei die Reaktionssuspension mit zunehmender Menge von 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon in eine gelbe Lösung übergeht. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 986 mg (2,76 mmol) N,N-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin in einer Portion als Feststoff zugegeben werden. Die Reaktionslösung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren, extrahiert danach mit Ether und wäscht mit gesättigter NH_4Cl -Lösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung. Die

Trocknung erfolgt über MgSO_4 . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man eine hellgelbe Verbindung, die mittels Kieselgel-Flash-Chromatographie mit Petrolether als Laufmittel (H: 45 cm, Ø: 3 cm) gereinigt wird.

5

Darstellung von 1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclohexen durch Umsetzung des Enoltriflats von 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon mit (o-Chlorphenyl)boronsäure (Suzuki-Kupplung)

- 10 In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Kühlfinger werden in der Glovebox 28,8 mg (25 µmol, 5 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium eingewogen und in 3 ml absolutem Dimethylformamid gelöst. In einem anderen Schlenkrohr werden 86 mg (0,55 mmol, 1,1 eq.) (o-Chlorphenyl)boronsäure und 170 mg (0,5 mmol) Triflat
- 15 vorgelegt und sorgfältig entgast. Man löst in 5 ml absolutem Dimethylformamid, gibt diese Lösung zur Katalysatorlösung und spült mit 3 ml absolutem Dimethylformamid nach. Zum Reaktionsgemisch werden 5 ml entgaster 2M Sodalösung gegeben und die Emulsion unter heftigem Rühren 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Phasen
- 20 werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält ein gelbliches Öl, das durch Flash-Kieselgelchromatographie (40 cm, Ø = 1,5 cm, Pentan) gereinigt wird. Nach Entfernen des Laufmittels erhält man 130 mg (0,43 mmol, 85,9 % der Theorie) farbloser, analysenreiner Kristalle.

- Die weitere Umsetzung des 1,2-Bis(o-Chlorphenyl)cyclohexens zu
- 30 Ligand IV erfolgte durch Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan, wie zuvor bei der Herstellung von Ligand II beschrieben.

I.4 Darstellung von Ligand V

- 35 Darstellung von 2-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en

- In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Überdruckventil werden 0,73 g (30,07 mmol, 1.1 eq.) Mg-Späne unter Argon-Atmosphäre 48 Stunden gerührt. Man
- 40 fügt 10 ml absoluten Diethylether sowie 5 ml einer Lösung aus 10 ml (27,34 mmol) 1,2-Bromchlorbenzol in 90 ml absolutem Diethylether hinzu. Der Rest wird in den Tropftrichter gegeben. Der Kolbeninhalt wird vorsichtig erwärmt, bis eine leichte Trübung der Lösung das Einsetzen der Reaktion anzeigt. Man dosiert
- 45 die restliche 1,2-Bromchlorbenzol-Lösung so zu, dass die Reaktionsmischung leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wird 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtempe-

ratur gerührt. Man gibt unter Schutzgas eine Lösung aus 2,109 g (19,14 mmol, 1 eq.) Norcampher in 80 ml absolutem Diethylether über 30 min hinzu und erhitzt 5 Stunden zum Rückfluss. Die Lösung wird im Eisbad bei 0 °C mit gesättigter $\text{NH}_4\text{-Cl}$ -Lösung hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das verbleibende Öl wird in 100 ml absolutem Benzol aufgenommen und mit katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure in einer Wasserabscheider-Apparatur 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Bei 0 °C wird mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das verbleibende hellgelbe Öl wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether, 45 cm, Ø = 4 cm) gereinigt. Man erhält 2,64 g (12,90 mmol, 67,5 % d. Th.) eines farblosen Öls.

Darstellung von 3-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Septum werden 3,243 g (15,87 mmol) 2-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en in 5 ml absolutem Pentan gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0,824 g BH_3 -1,4-Oxathian-Komplex in 10 ml absolutem Pentan versetzt. Man spült zweimal mit 2 ml Pentan nach, ersetzt das Septum durch einen Kühlfinger mit Überdruckventil und erhitzt 5,5 Stunden zum Rückfluss. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden 7,6 ml Ethanol, 5,3 ml 3N NaOH und langsam über 15 min 2 ml 30 %ige H_2O_2 zugesetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird in 150 ml Eiswasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigt den leicht gelblichen Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Essigester 90:10, 40 cm, Ø = 4 cm). Man erhält 1,439 g (6,50 mmol, 41,0 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Darstellung von 3-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

In einem 100 ml Einhalskolben werden 2,166 g (9,4 mmol) 3-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 4,172 g Pyridiniumchlorochromat sowie 2,600 g gemahlenem Molsieb versetzt. Die resultierende Suspension wird 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und in Diethylether aufgeschlämmt. Zur Abtrennung der Chromsalze wird über eine kurze Kieselgelsäule (20 cm, Ø = 2 cm) filtriert und mit ca. 300 ml Diethylether

eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 90:10, 30 cm, Ø = 4 cm). Zurück bleiben 1,835 g (8,36 mmol, 85,6 % d. Th.) Produkt.

5

Darstellung des Enoltriflats von 3-(o-Chlorphenyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 1,780 g 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon (8,19 mmol) vorgelegt, durch dreimaliges Evakuieren und Spülen mit Argon entgast, in 10 ml absolutem Dimethylformamid gelöst und diese Lösung zu einer Suspension aus 214 mg Natriumhydrid (8,93 mmol, 1,1 eq.) in 20 ml absolutem Dimethylformamid getropft. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur fügt man 3,503 g (9,34 mmol, 1,15 eq.) festes N,N-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin auf einmal hinzu. Es wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag nach Zugabe von 150 ml Diethylether bei 0 °C mit gesättigter Na₂SO₄-Lösung hydrolysiert, zweimal mit 100 ml destilliertem Wasser und einmal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase trocknet man über Na₂SO₄ und engt am Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Nach Flash-Chromatographie über Kieselgel (45 cm, Ø = 4 cm, Petrolether) erhält man 1,391 g (3,94 mmol, 48,2 % d. Th.) Produkt.

25 Darstellung von 2,3-Bis(o-Chlorphenyl)bicyclohept-2-en

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden in der Glovebox 217 mg (188 µmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄-Katalysator eingewogen und in 25 ml absolutem Dimethoxyethan gelöst. In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil werden 637 mg (4,14 mmol, 1,1 eq.) (o-Chlorphenyl)boronsäure und 1326 mg (3,76 mmol) Triflat vorgelegt, entgast, in 80 ml absolutem Dimethoxyethan gelöst und diese Lösung zur Katalysatorlösung gegeben. Zum Reaktionsgemisch werden 100 ml entgaster 2M Sodalösung gegeben und die Emulsion unter heftigem Rühren 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält ein gelbliches Öl, das durch Flash-Kieselgelchromatographie (40 cm, Ø = 4 cm, Petrolether) gereinigt wird. Nach Entfernen des Laufmittels erhält man 1025 mg (3,25 mmol, 86,4 % d. Th.) Produkt.

Darstellung von 2,3-Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]bi-cyclo[2.2.1]-hept-2-en

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden in der Glove-Box 125 mg
5 (15,8 mmol, 10 eq.) Lithiumpulver eingewogen, in 10 ml absolutem
THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Über eine Spritze tropft
man eine Lösung von 800 mg (1,58 mmol) 2,3-Bis(o-chlorphenyl)cyclohexen in 5 ml absolutem THF zu und spült zweimal mit 2 ml absolutem THF nach. Die Suspension wird unter Argon bei -78 °C
10 triert, der Filterkuchen zweimal mit 5 ml absolutem THF nach-
gespült, bei -78 °C 1,273 g (5,28 mmol, 2,2 eq.) Diphenylchlorphosphan zugegeben und der Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird in eine Kühlfalle gezogen. Die verbleibende Masse wird dreimal mit 20 ml entgaster 2M Sodalö-
15 sung, dreimal 20 ml entgastem Wasser und dreimal 10 ml Pentan gewaschen. Dabei geht die Masse in einen gelblichen Feststoff über. Dieser wird zweimal aus Aceton umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen, mikrokristallinen Feststoff.

20 I.5 Darstellung von Ligand VIII

Darstellung von cis-1,2-Bis[o-{bis(diethylamino)phosphanyl}phenyl]cyclopentan

25 In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden in der Glove-Box
190,1 mg (26,0 mmol, 10 eq.) Lithiumpulver eingewogen, in 10 ml absolutem THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Über eine Spritze tropft man eine Lösung von 784,0 mg (2,69 mmol)
cis-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan in 5 ml absolutem THF zu
30 und spült zweimal mit 2 ml absolutem THF nach. Die Suspension wird unter Argon bei -78 °C filtriert, der Filterkuchen zweimal mit 5 ml absolutem THF nachgespült, bei -78 °C 1,143 g (5,41 mmol, 2,1 eq.) Bis(diethylamino)chlorphosphan zugegeben und der Ansatz anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungs-
35 mittel wird in eine Kühlfalle gezogen und die verbleibende Masse dreimal mit 10 ml Pentan extrahiert. Die Extraktionslösung wird auf ca. 2 ml reduziert und auch -80 °C gekühlt. Dabei kristallisiert das Produkt als weißer Feststoff (1,086 g, 1,9 mmol, 70,8 % d. Th.) aus.

40

Darstellung von cis-1,2-Bis[o-(2-dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphinyl)phenyl]cyclopentan

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Kühlfinger und Überdruck-
45 ventil werden 1449 mg (2,5 mmol) cis-1,2-Bis[o-{bis(diethylamino)phosphanyl}phenyl]cyclopentan in 10 ml absolutem Toluol gelöst und mit 946,3 mg (5,0 mmol, 2 eq.) sorgfältig entgastem und

getrocknetem 2,2'-Dihydroxybiphenyl versetzt. Man erhitzt 16 Stunden auf 110 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff aus Aceton umkristallisiert. Es verbleiben farblose Kristalle (665 mg, 1,0 mmol, 40,3 % d. Th.).

II. Hydroformylierungen

Beispiel 1:

10 Hydroformylierung von 1-Octen

In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden unter Argonschutzgas 1,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 19,1 mg Ligand I (Ligand/Metall-Verhältnis = 5:1) in 6 g Toluol gelöst und bei 90 °C mit einem Synthesegasgemisch CO/H₂ (1:1) bei 10 bar umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde der Autoklav entspannt und entleert. Das Gemisch wurde mittels Gaschromatographie (GC) mit internem Standard analysiert. Der Umsatz betrug 96 %. Der Anteil an α -Isomeren (n-Aldehyd und iso-Aldehyd) betrug 98 %.

Beispiel 2:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand II

25 Analog zu Beispiel 1 wurden 2,1 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 17,8 mg Ligand II, 6 g 1-Octen und 6 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 4:1). Der Umsatz betrug 99 %, der α -Anteil betrug 97 %.

30 Beispiel 3:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand III

Analog zu Beispiel 1 wurden 1,0 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 10 mg Ligand III, 6 g 1-Octen und 6 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 4:1). Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 4:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand III

40

In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 13 mg Ligand III in 2,2 g Toluol gelöst und bei 100 °C mit einem Synthesegasgemisch CO/H₂ (1:1) bei 10 bar begast (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1). Nach 30 min wurde der Autoklav entspannt, dann wurden 2,2 g 1-Oct-

ten zugegeben und weitere 4 h bei 80 °C und 10 bar hydroformyliert. Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 5:

5 Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand IV

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 13,7 mg Ligand IV, 2 g 1-Octen und 2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1). Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 6:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand V

15 Analog zu Beispiel 4 wurden 0,65 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 15,4 mg Ligand V, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1). Der α -Anteil betrug 100 %.

20 Beispiel 7:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand VI

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 14 mg Ligand VI, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1). Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 8:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand VII

30

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 14,7 mg Ligand VII, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1). Der α -Anteil betrug 100 %.

35

Beispiel 9:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand IV

In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden
40 2,47 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 51,3 mg Ligand IV in 8,2 g Toluol gelöst (Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1) und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas CO/H₂ (1:1) begast. Nach 3 h wurde der Autoklav entspannt und 8,2 g 1-Octen zugegeben. Anschließend wurde noch 4 h bei 80 °C und 30 bar Synthesegasedruck hydroformyliert. Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 10:

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand VIII

1,28 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 32 mg Ligand VIII
5 (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 2,15 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 4,3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 80 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 74 %, die Aldehydselektivität 99 %, die Linearität 79 % und der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug 100 %.

Beispiel 11:

Hydroformylierung von 2-Buten mit Ligand VIII

15 3 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 75,3 mg Ligand VIII (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g 2-Buten zugegeben und 4 h bei 140 °C und 20 bar hydroformyliert. Die Aldehydselektivität betrug 93 % und die Linearität 46 %.

25

30 183/sg

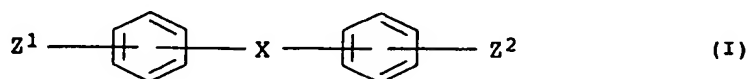
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I



einsetzt, worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

Z¹ und Z² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Formel I Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für je einen Rest der Formeln PR^1R^2 , OPR^1R^2 , $P(OR^1)R^2$, $P(OR^1)(OR^2)$, $OP(OR^1)R^2$ oder $OP(OR^1)(OR^2)$ stehen, worin

5

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, $COO-M^+$, SO_3R^f , SO_3M^+ , NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , $NE^3E^4E^5X^-$, Alkylen- $NE^3E^4E^5X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^3))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^3))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, worin

10

15

R^f , E^3 , E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

20

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

25

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Phosphoratom und gegebenenfalls dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierte Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, $COO-M^+$, SO_3R^f , SO_3M^+ , NE^3E^4 , Alkylen- NE^3E^4 , $NE^3E^4E^5X^-$, Alkylen- $NE^3E^4E^5X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^1))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^g , E^3 , E^4 , E^5 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

30

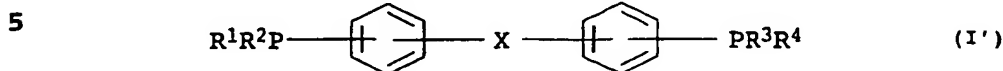
35

40

3. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet

45

zeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden der allgemeinen Formel I'



einsetzt, worin

10

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

30

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Cycloalkyl-, Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE^3E^4 ,

35

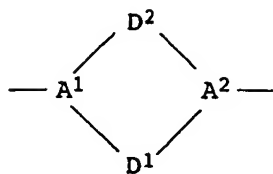
tragen können, wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

40

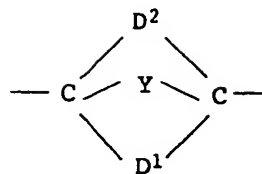
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei X ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.3

45

5

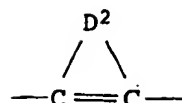


(II.1)



(II.2)

10



(II.3)

worin

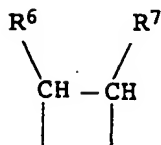
15 A^1 und A^2 unabhängig voneinander für B, N, P oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

20 D^1 für eine Einfachbindung oder eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

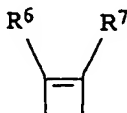
25 D^2 für eine C_3 - bis C_6 -Alkylenbrücke steht, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der für D^1 genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die Alkylenbrücke D^2 in den Formeln II.1 und II.3 durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, und

30 Y für O, S, CR^*RY oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4

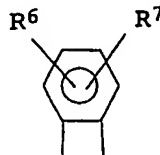
35



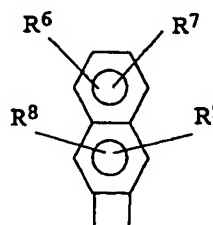
(III.1)



(III.2)



(III.3)



(III.4)

40

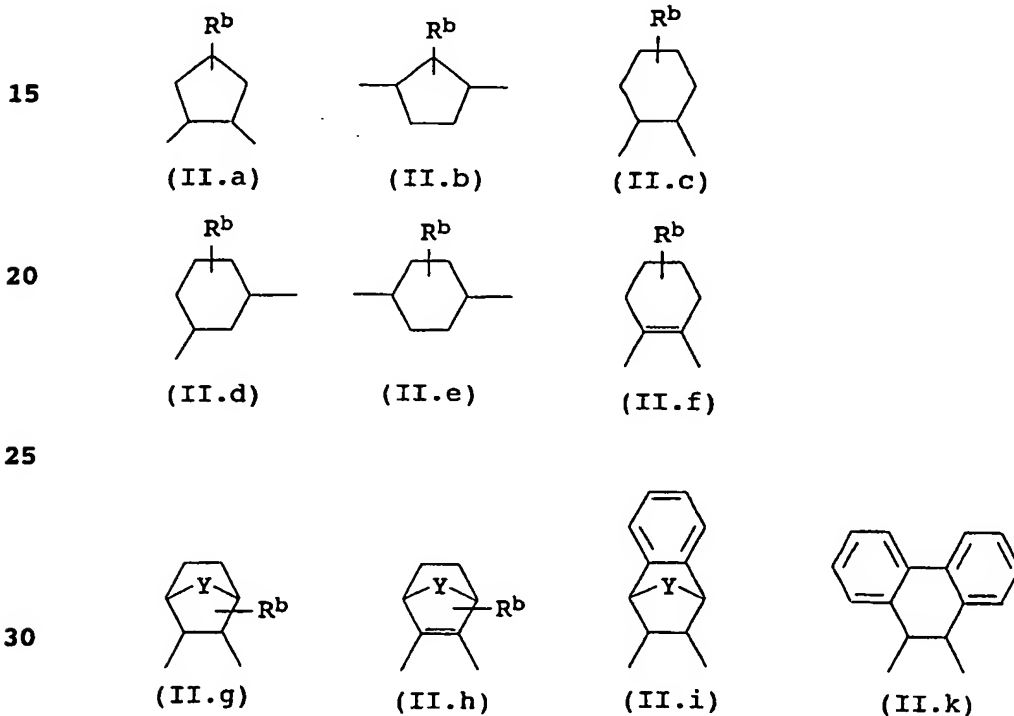
45

steht, worin

R^x und R^y ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl,

- 5 R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^1 und E^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

- 10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei X ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.a bis II.k



worin

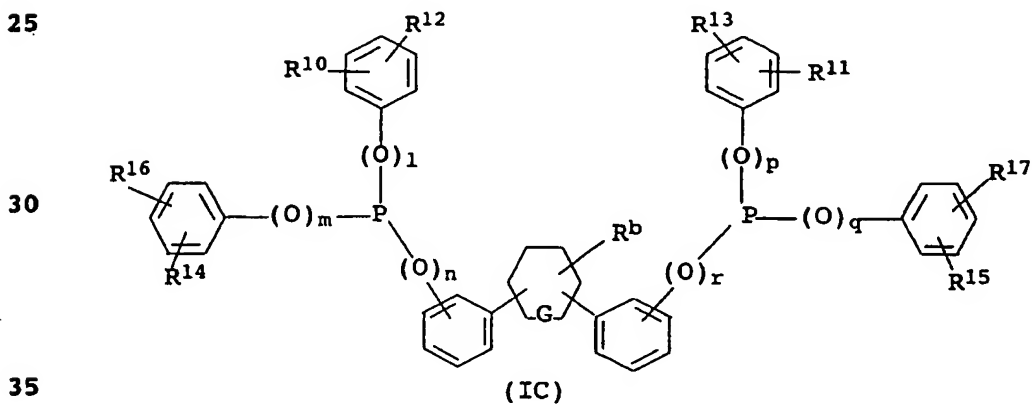
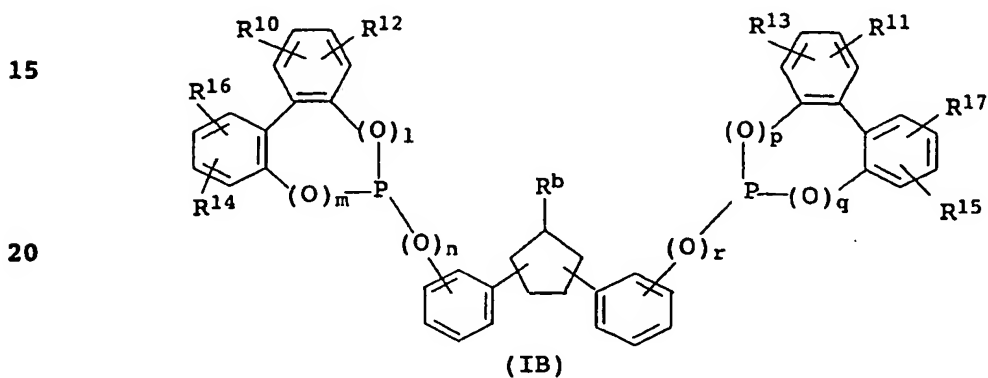
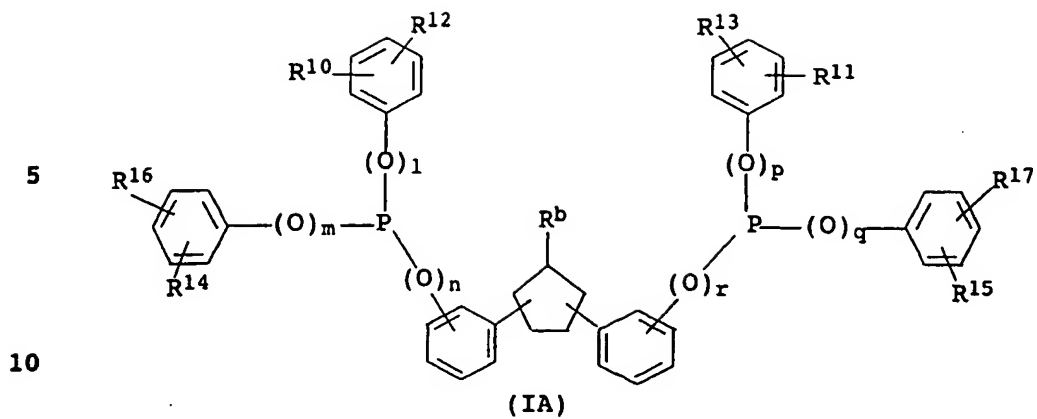
35

R^b ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und

40 für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und

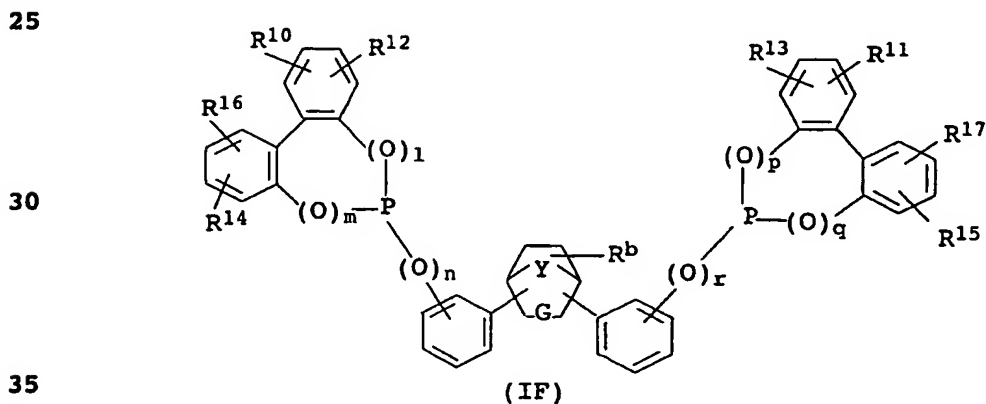
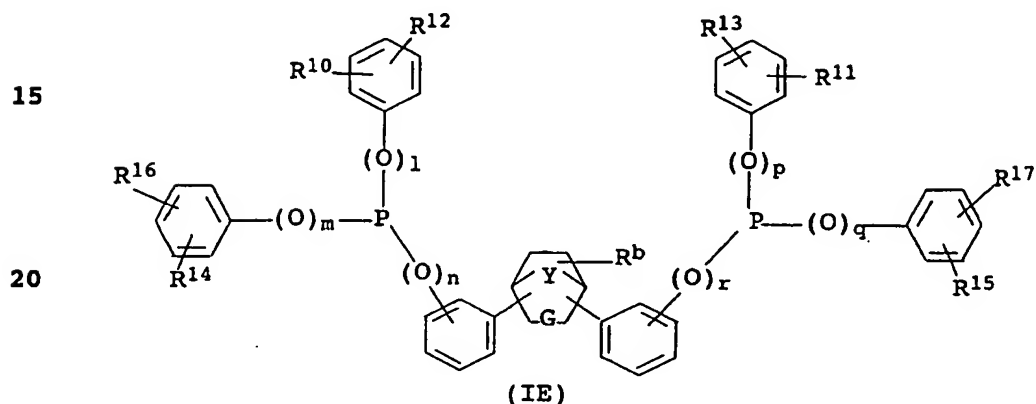
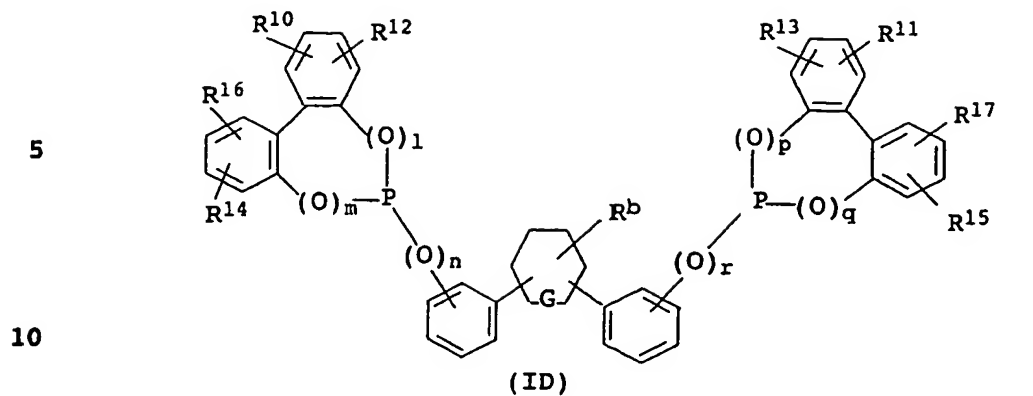
Y wie in Anspruch 4 definiert ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der
- 45 Ligand der Formel I ausgewählt ist unter Liganden der Formeln IA bis IF



40

45



worin

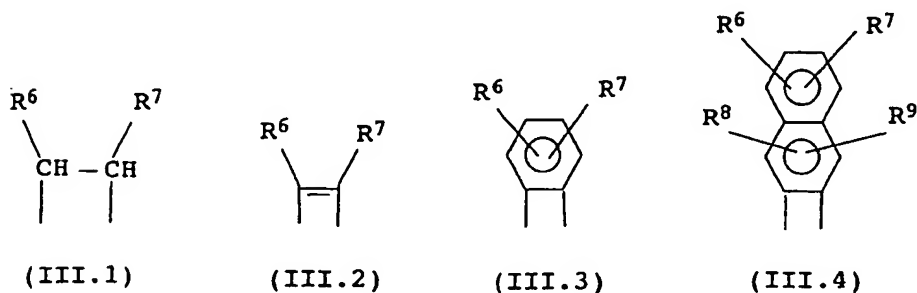
- 40 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander
 ausgewählt sind unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl,
 Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Tri-
 fluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder
 45 NE^3E^4 , wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können
 und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

l, m, n, p, q und r unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

R^b in den Formeln IA und IB ausgewählt ist unter Wasserstoff, Alkyl, Oxo und den Ketalen davon und in den Formeln IC, ID, IE und IF ausgewählt ist unter Wasserstoff und Alkyl,

G für eine Einfachbindung, eine Doppelbindung oder ein Sauerstoffatom steht,

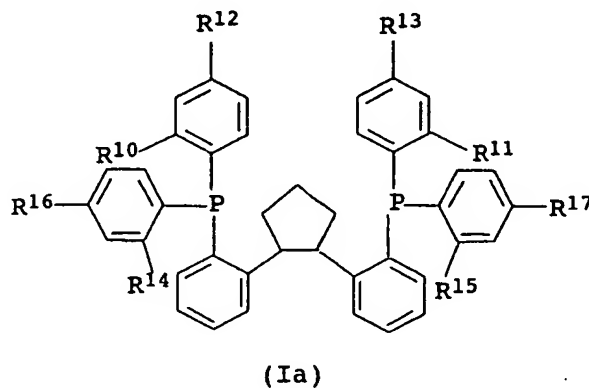
Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formel III.1 bis III.4



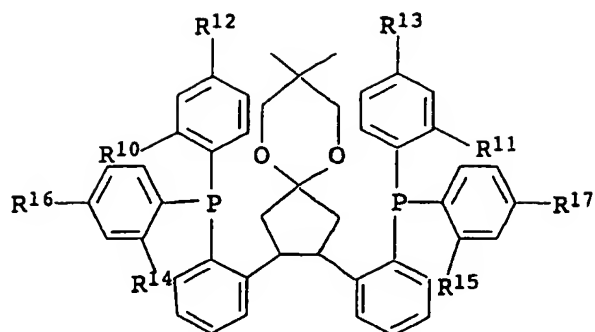
steht, worin

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

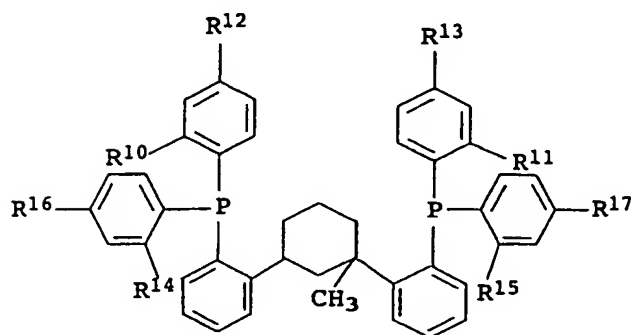
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Ligand der Formel I ausgewählt ist unter Phosphinliganden der Formeln Ia-Ie



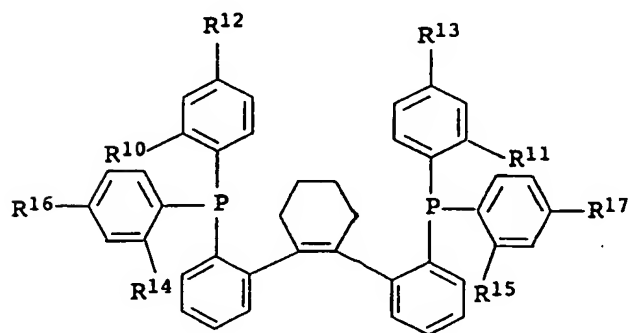
55



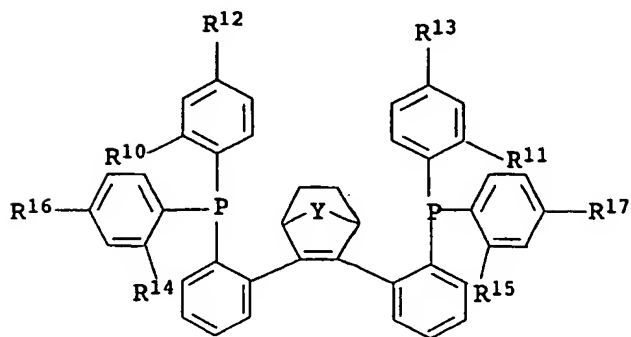
(Ib)



(Ic)



(Id)

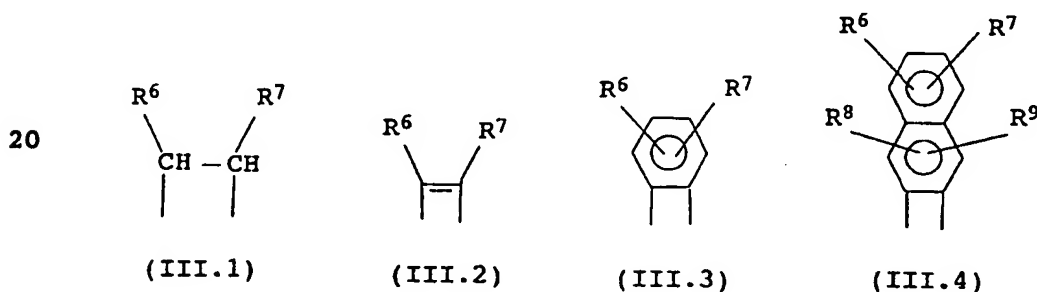


(Ie)

wobei in den Formeln Ia bis Ie die Substituenten R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} die folgenden Bedeutungen besitzen:

5	R^{10}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	R^{17}
	H	H	H	H	H	H	H	H
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

und in der Formel Ie Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4



25

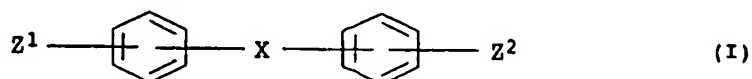
steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

30

8. Verbindungen der allgemeinen Formel I

35



40

worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carbo-

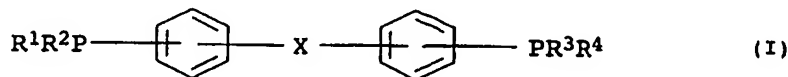
45

- 5 xyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und
- 10
- 15 Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c , direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,
- 20

ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für Cyclopentylen steht, Z^1 und Z^2 für je einen Rest der Formeln PR^1R^2 stehen und R^1 und R^2 für Phenylreste oder Naphthylreste stehen, wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.

25

30 9. Verbindungen der allgemeinen Formel I



35

worin

- X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carbonyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten
- 40
- 45

- 5 Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten oder Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,
- 10 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE¹E², tragen
- 15 können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,
- 20 ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für Cyclopentylen steht und R¹, R², R³ und R⁴ für Phenylreste oder Naphthylreste stehen, wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.
- 25 10. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie in einen der Ansprüche 8 oder 9 definiert.
- 30 11. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt ist unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin.
- 35 12. Katalysator nach einem der Ansprüche 10 oder 11, der zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-,
- 40 zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
P 01/05407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SATO, KEIICHI ET AL: "Preparation of aldehydes by catalytic hydroformylation" retrieved from STN Database accession no. 114:246815 XP002171613 abstract & JP 03 017039 A (MITSUBISHI KASEI CORP., JAPAN) 25 January 1991 (1991-01-25)</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-3,9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2001

Date of mailing of the international search report

18/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 01/05407

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	BENNETT, MARTIN A. ET AL: "Complexes of platinum(II), platinum(IV), rhodium(III) and iridium(III) containing orthometalated triphenylphosphine" DALTON (2000), (20), 3537-3545 , XP002171612 scheme 2 examples 9-11; table 4	9
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ADAM, WALDEMAR ET AL: "Electronic substituent effects in radical chemistry: the DELTA.D scale for benzyl-type radicals" retrieved from STN Database accession no. 128:47943 XP002171614 abstract & AN. QUIM. INT. ED. (1997), 93(4), 271-276 ,	9
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TERFORT, ANDREAS ET AL: "Enantioselective catalysis. 99. Phosphine ligands with two binding sites of differing hardness for enantioselective Grignard cross coupling" retrieved from STN Database accession no. 125:195803 XP002171615 abstract & J. CHEM. SOC., PERKIN TRANS. 1 (1996), (12), 1467-1479 ,	9
A	US 5 817 883 A (EISENSCHMID THOMAS CARL ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) examples 44-47	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 01/05407

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 3017039	A	25-01-1991	JP	2775855 B	16-07-1998
US 5817883	A	06-10-1998	CA	2252478 A	30-10-1997
			CA	2252479 A	30-10-1997
			CN	1260779 T	19-07-2000
			EP	1021392 A	26-07-2000
			EP	0900187 A	10-03-1999
			EP	0975590 A	02-02-2000
			PL	329372 A	29-03-1999
			PL	329409 A	29-03-1999
			PL	336212 A	05-06-2000
			WO	9740000 A	30-10-1997
			WO	9846564 A	22-10-1998
			US	5925754 A	20-07-1999
			AU	2681397 A	12-11-1997
			AU	2742197 A	12-11-1997
			BR	9708863 A	03-08-1999
			WO	9740001 A	30-10-1997
			US	5821389 A	13-10-1998
			BR	9708856 A	03-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inti. Jonalet Aktenzeichen

PC 01/05407

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SATO, KEIICHI ET AL: "Preparation of aldehydes by catalytic hydroformylation" retrieved from STN Database accession no. 114:246815 XP002171613 Zusammenfassung & JP 03 017039 A (MITSUBISHI KASEI CORP., JAPAN) 25. Januar 1991 (1991-01-25)</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-3,9-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	BENNETT, MARTIN A. ET AL: "Complexes of platinum(II), platinum(IV), rhodium(III) and iridium(III) containing orthometalated triphenylphosphine" DALTON (2000), (20), 3537-3545 , XP002171612 scheme 2 Beispiele 9-11; Tabelle 4	9
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ADAM, WALDEMAR ET AL: "Electronic substituent effects in radical chemistry: the DELTA.D scale for benzyl-type radicals" retrieved from STN Database accession no. 128:47943 XP002171614 Zusammenfassung & AN. QUIM. INT. ED. (1997), 93(4), 271-276 ,	9
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TERFORT, ANDREAS ET AL: "Enantioselective catalysis. 99. Phosphine ligands with two binding sites of differing hardness for enantioselective Grignard cross coupling" retrieved from STN Database accession no. 125:195803 XP002171615 Zusammenfassung & J. CHEM. SOC., PERKIN TRANS. 1 (1996), (12), 1467-1479 ,	9
A	----- US 5 817 883 A (EISENSCHMID THOMAS CARL ET AL) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) Beispiele 44-47 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP91/05407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 3017039	A	25-01-1991	JP	2775855 B	16-07-1998
US 5817883	A	06-10-1998	CA	2252478 A	30-10-1997
			CA	2252479 A	30-10-1997
			CN	1260779 T	19-07-2000
			EP	1021392 A	26-07-2000
			EP	0900187 A	10-03-1999
			EP	0975590 A	02-02-2000
			PL	329372 A	29-03-1999
			PL	329409 A	29-03-1999
			PL	336212 A	05-06-2000
			WO	9740000 A	30-10-1997
			WO	9846564 A	22-10-1998
			US	5925754 A	20-07-1999
			AU	2681397 A	12-11-1997
			AU	2742197 A	12-11-1997
			BR	9708863 A	03-08-1999
			WO	9740001 A	30-10-1997
			US	5821389 A	13-10-1998
			BR	9708856 A	03-08-1999